

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 7 日  
Date of Application:

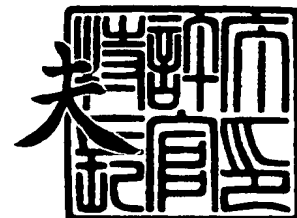
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 8 7 2 4 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 7 2 4 7 ]

出      願      人                      学 校 法 人 東 海 大 学  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    3 月    8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 7 8 6 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 PUNIV51

【提出日】 平成15年 3月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 29/06

【発明の名称】 ナノシリコン発光素子及びその製造法

【請求項の数】 12

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市北金目 1 1 1 7 東海大学内

    【氏名】 和泉 富雄

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市北金目 1 1 1 7 東海大学内

    【氏名】 佐藤 慶介

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市北金目 1 1 1 7 東海大学内

    【氏名】 岩瀬 満雄

【特許出願人】

    【識別番号】 000125369

    【住所又は居所】 東京都渋谷区富ヶ谷 2 丁目 2 8 番 4 号

    【氏名又は名称】 学校法人東海大学

    【代表者】 松前 達郎

【代理人】

    【識別番号】 100080090

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 岩堀 邦男

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 022633

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ナノシリコン発光素子及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板上に、シリコン原子と酸素原子が混ざり合ったアモルファス  $\text{SiO}_x$  膜が形成され、不活性ガスにて熱処理されて前記シリコン原子は約 3.0 nm 以下のナノシリコンとして形成され、フッ酸水溶液処理と熱酸化処理されてなり、室温において、低い動作電圧にて光の三原色の何れかが発光することを特徴とするナノシリコン発光素子。

【請求項 2】 半導体基板上に、シリコン原子と酸素原子が混ざり合ったアモルファス  $\text{SiO}_x$  膜が形成され、不活性ガスにて熱処理されて前記シリコン原子は約 3.0 nm 以下のナノシリコンとして形成され、フッ酸水溶液処理と自然酸化処理とが繰り返してなり、室温において、低い動作電圧にて光の三原色の何れかが発光することを特徴とするナノシリコン発光素子。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、前記光の三原色内の青色が鮮明且つ安定的に発光することを特徴とするナノシリコン発光素子。

【請求項 4】 請求項 1, 2 又は 3 において、前記半導体基板はシリコン基板とし、前記熱処理の温度は、約 900～約 1200℃としてなることを特徴とするナノシリコン発光素子。

【請求項 5】 請求項 1, 2, 3 又は 4 において、前記熱酸化処理の温度は、約 400～約 1000℃としてなることを特徴とするナノシリコン発光素子。

【請求項 6】 請求項 1, 2, 3, 4 又は 5 において、前記ナノシリコンは高周波スパッタリングによって形成されることを特徴とするナノシリコン発光素子。

【請求項 7】 半導体基板上に、シリコン原子と酸素原子が混ざり合ったアモルファス  $\text{SiO}_x$  膜を形成し、不活性ガスにて熱処理して前記シリコン原子は約 3.0 nm 以下のナノシリコンとして形成し、フッ酸水溶液処理及び熱酸化処理を行い、室温において、低い動作電圧にて光の三原色の何れかを発光させることを特徴とするナノシリコン発光素子の製造法。

【請求項 8】 半導体基板上に、シリコン原子と酸素原子が混ざり合ったア

モルファス  $\text{SiO}_x$  膜を形成し、不活性ガスにて熱処理して前記シリコン原子は約 3.0 nm 以下のナノシリコンとして形成し、フッ酸水溶液処理及び自然酸化処理とを繰り返して行い、室温において、低い動作電圧にて光の三原色の何れかを発光させることを特徴とするナノシリコン発光素子の製造法。

【請求項 9】 請求項 7 又は 8 において、前記光の三原色内の青色が鮮明且つ安定的に発光させることを特徴とするナノシリコン発光素子の製造法。

【請求項 10】 請求項 7, 8 又は 9 において、前記半導体基板はシリコン基板とし、前記熱処理の温度は、約 900～約 1200℃としてなることを特徴とするナノシリコン発光素子の製造法。

【請求項 11】 請求項 7, 8, 9 又は 10 において、前記熱酸化処理の温度は、約 400～約 1000℃としてなることを特徴とするナノシリコン発光素子の製造法。

【請求項 12】 請求項 7, 8, 9, 10 又は 11 において、前記ナノシリコンは高周波スパッタリングによって形成することを特徴とするナノシリコン発光素子の製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、光の三原色（赤色、緑色、青色）で発光し、特に、青色が鮮明且つ安定的で低電圧下で発光させることができるナノシリコン発光素子と、その製造法に関する。

##### 【0002】

また、前記ナノシリコン発光素子の製造プロセスの確立とナノシリコン系エレクトロルミネッセンス素子の開発に関するものである。本発明の出現により、エレクトロルミネッセンスディスプレイや発光ダイオードなどの表示機器や光電子素子などの光通信機器に組み込まれている発光素子の部分に利用できることから、近い将来カラーディスプレイや携帯用表示盤などの多方面にわたるオプトエレクトロニクス分野への応用が大いに期待される。

##### 【0003】

**【特許文献1】**

特開平7-237995号

**【0004】**

現在、主流の発光素子は、高価で地球環境負荷の大きい材料が使用されており、早急に解決しなければならない問題を抱えている。このため、今後の発光素子開発には、低コストで自然環境にやさしく、しかも省エネルギーを可能にできる材料を用いることが急務とされている。この条件をすべて満足している材料として、ナノシリコンが期待されている。ナノシリコンは、1980年以降に研究されている材料であり、シリコン結晶では見られない様々な性質を示す。最も代表的な性質として、発光現象が挙げられる。その発光現象は、シリコン結晶のサイズを量子閉じ込めが生じる領域（4.3 nm以下）まで縮小することによって、バンドギャップエネルギーが可視領域まで広がることにより生じている。特許文献1では、シリコン結晶をサイズを安定的に縮小させることが困難であったり、低電圧下で発光させることが難しかったり、特に、青色を鮮明且つ安定的に発光させることが困難であった。

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

発光素子の発光色はナノシリコンのサイズに直接寄与しており、現在ではナノシリコン系材料の一つである多孔質シリコンから赤色から青色にかけての発光が得られている。しかしながら、多孔質シリコンは、試料の劣化が激しいため、発光の長寿命化や高輝度化ができず、発光素子への応用が困難な材料として指摘されている。このため、発光素子への実用化には、長寿命や高輝度を有する多色発光可能なナノシリコンの開発が急がれる状況となってきた。

**【0006】**

本発明では、多方面にわたるオプトエレクトロニクス分野へ応用可能な発光素子の開発にあたり、室温において長寿命かつ高輝度で赤色、緑色、青色の発光を実現することができ、その発光色を容易に制御することのできるナノシリコンの製造プロセスを確立することを目的としている。さらに、ナノシリコン系エレクトロルミネッセンス素子を開発することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

そこで、発明者は上記課題を解決すべく鋭意、研究を重ねた結果、本発明を、半導体基板上に、シリコン原子と酸素原子が混ざり合ったアモルファス  $\text{SiO}_x$  膜が形成され、不活性ガスにて熱処理されて前記シリコン原子は約 3.0 nm 以下のナノシリコンとして形成され、フッ酸水溶液処理と熱酸化処理されてなり、室温において、低い動作電圧にて光の三原色の何れかが発光するナノシリコン発光素子としたり、或いは、半導体基板上に、シリコン原子と酸素原子が混ざり合ったアモルファス  $\text{SiO}_x$  膜が形成され、不活性ガスにて熱処理されて前記シリコン原子は約 3.0 nm 以下のナノシリコンとして形成され、フッ酸水溶液処理と自然酸化処理とが繰り返してなり、室温において、低い動作電圧にて光の三原色の何れかが発光するナノシリコン発光素子としたり、前述の構成において、前記光の三原色の内の青色が鮮明且つ安定的に発光するナノシリコン発光素子としたことにより、前記課題を解決したものである。

## 【0008】

さらに、前記課題を達成するために、本発明によるナノシリコン発光素子の製造方法は、輝度に関係する密度や発光色に寄与するサイズを自在に制御することのできる高周波スパッタリング法を用いることもある。この方法で作製されるナノシリコンは、主に黄色から近赤外領域での発光を得ることができる。この発光色を青色まで容易に制御させる手段として、主に、フッ酸水溶液処理と熱酸化処理によるものである。また、この手段では、ナノシリコンのサイズを簡単に制御することができ、しかもナノシリコン表面に非発光中心を含有しない薄い酸化層が形成されるため、室温において高効率かつ数年以上の長期間安定した赤色から青色にかけての発光を実現することができる。さらに、ナノシリコン系エレクトロルミネッセンス素子においては、動作電圧を高くする酸化層を薄くできるため、低い動作電圧で発光が達成できる。

## 【0009】

## 【実施の形態】

まず、本発明のナノシリコン発光素子について説明する。該ナノシリコン発光

素子の概要は、図1及び図2に示す通りである。シリコン基板等の半導体基板1上に、シリコン原子と酸素原子が混ざり合ったアモルファス $\text{SiO}_x$ 膜2が形成され[図2(A)参照]、そしてアルゴン、窒素又はヘリウム等の不活性ガスにて熱処理3され、前記アモルファス $\text{SiO}_x$ 膜2は、酸化ケイ素膜4bと、該酸化ケイ素膜4b内に前記シリコン原子が約3.0nm以下のナノシリコン(nano crystalline silicon : nc-Si)4aとして多数形成される[図2(B)参照]。その後、図1に示すように、フッ酸水溶液処理5と熱酸化処理6されてなることで、ナノシリコン発光素子として製造される。該ナノシリコン発光素子は、室温において、低い動作電圧7にて、光の三原色内の緑色、主に青色が鮮明且つ安定的に発光するものである。

#### 【0010】

前記アモルファス $\text{SiO}_x$ 膜2を形成するのに、高周波スパッタリング法の他には、イオン注入法、レーザーアブレーション或いはCVD法(Chemical Vapor Deposition)等が存在している。特に、高周波スパッタリング法による場合には、輝度に関係する密度や発光色に寄与するサイズを自在に制御することができる。前記アモルファス $\text{SiO}_x$ 膜2[図2(A)参照]の状態では、ナノシリコン4aが形成されないために発光は得られない。また、不活性ガスにて熱処理3の温度としては、約900～約1200℃にて行われる。好ましくは、約1000～約1100℃である。前記熱処理3の処理時間としては、約30～約120分である。該熱処理3によってナノシリコン4aが形成される。該ナノシリコン4aの粒径、密度等は熱処理3の温度及び処理時間に影響される。該ナノシリコン4aによって発光する。該発光理論については、後で詳述する。

#### 【0011】

前記フッ酸水溶液処理5と熱酸化処理6の手順又は方法等によって、発光する色(赤色、緑色、青色)が異なるものである。その色が異なる大きな要因としては、前記ナノシリコン4aの粒径に影響する。これは、多くの実験の結果、模式的な図3に示すように、フッ酸水溶液処理5によって[図3(A)参照]、前記酸化ケイ素膜4bの表面にナノシリコン4a自体が露出する[図3(B)参照]。このときのナノシリコン4aの粒径を $L\phi$ とすると、処理直後には、図3(C



）に示すように、露出したナノシリコン 4 a の周囲が自然酸化して酸化膜が発生すると同時に、前記ナノシリコン 4 a 自体の粒径も  $(L-\alpha) \phi$  となって小さくなることが判明している。このフッ酸水溶液処理 5 の処理時間は、約 1 ～ 約 120 分であり、この適宜の時間とフッ酸水溶液 23 の濃度等がナノシリコン 4 a の粒径に影響される。

#### 【0012】

前記熱酸化処理 6 の温度としては、低温酸化温度として約 400 ～ 約 800℃にて行われる。好ましくは、約 500 ～ 約 650℃である。この場合のナノシリコン 4 a の粒径は約 2.2 ～ 約 2.5 nm となる。この場合、室温にて、低い動作電圧 7（例えば、約 5 ～ 約 10 数 V、図 8 では動作電圧 7 は 9.5 V）にて、緑色（ピーク励起周波数は 570 nm）が発光する（図 4 参照）。また、高温酸化温度として約 800 ～ 約 1000℃にて行われる。好ましくは、約 900 ～ 約 980℃である。この場合のナノシリコン 4 a の粒径は約 1.5 ～ 約 2.5 nm である。好ましくは、粒径が約 1.9 ～ 約 2.2 nm である。この場合、室温にて、低い動作電圧 7（例えば、約 5 ～ 約 10 数 V、図 8 では動作電圧 7 は 10 V）にて、青色（ピーク励起周波数は 400 nm）が発光する（図 4 参照）。

#### 【0013】

また、赤色を発光させるのには、フッ酸水溶液処理 5 のみでよく、熱酸化処理 6 は不要である。特に、フッ酸水溶液処理 5 すると、赤色が鮮明にでる。この場合のナノシリコン 4 a の粒径は約 2.5 ～ 約 3.0 nm である。この場合、室温にて、低い動作電圧 7（例えば、約 数 V、図 8 では動作電圧 7 は 4.0 V）にて、赤色（ピーク励起周波数は 670 nm）が発光する（図 4 参照）。以上のような熱酸化処理 6 の処理時間としては、約 10 秒 ～ 約 20 分程度である。この処理時間と処理温度によって酸化膜厚を制御し、ひいてはナノシリコン 4 a の粒径を適宜制御できる。

#### 【0014】

次に、本発明のナノシリコン発光素子の製造法の概要について説明する。高周波スパッタリング装置においては、図 5 に示すように、真空チャンバー 10 内にアルゴンガス導入口 20 からアルゴンガスを導入し、高周波コントローラ 17 に

よりイオン化されたアルゴンイオンをターゲット材料 13 であるシリコンチップ 13 a と石英ガラス 13 b (図 6) へ衝突させ、ターゲット材料 13 から放出された原子や分子が半導体基板 1 上に堆積し、シリコン原子と酸素原子が混ざり合ったアモルファス  $\text{SiO}_x$  膜 2 を形成する [図 2 (A) 参照]。なお、図 5 において、11 は基板ホルダー、14 は高周波電極、15 は陰極シールド、16 は絶縁材料、18 は冷却管、19 は冷却水、21 は排気口である。

#### 【0015】

前記アモルファス  $\text{SiO}_x$  膜 2 を、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中において室温から 1100℃ まで熱処理 3 を行うことによって、約 3.0 nm 以下のナノシリコン 4 a を形成する。このとき、図 6 に示す、ターゲット材料 13 のシリコンチップ 13 a と石英ガラス 13 b の面積比率を変化させることで、アモルファス  $\text{SiO}_x$  膜 2 内に導入するシリコンの量を可変できるため、ナノシリコン 4 a のサイズや密度が制御できる。さらに、ナノシリコン 4 a のサイズ (粒径) は、フッ酸水溶液処理 5 と熱酸化処理 6 により容易に制御することができる。

#### 【0016】

図 1 は、フッ酸水溶液処理 5 と熱酸化処理 6 とによってナノシリコン発光素子を製造する概略図である。フッ酸水溶液処理 5 には、フッ酸水溶液 23 を入れた樹脂容器 22 [テフロン (登録商標) 容器] を用いた。該樹脂容器 22 内に、ナノシリコン 4 a が多数混入された酸化ケイ素膜 4 b 付き半導体基板 1 (試料) を入れ、前記ナノシリコン 4 a が試料表面層上に一様に露出するように、フッ酸水溶液処理 5 を行った。その処理後では、試料表面層上に露出されたナノシリコン 4 a 表面は、熱酸化処理 6 により酸化されサイズ (粒径) を縮小している。この時のサイズは、熱酸化温度 (約 400 ~ 約 1000℃) の増加に伴い減少する。或いは、熱酸化処理 6 に替えてフッ酸水溶液処理 5 及び自然酸化処理 9 とを交互に行うこともある。該自然酸化処理 9 は約 2 日間程放置するものであるが、熱酸化処理 6 と同等な効果がある。

#### 【0017】

図 4 は、高周波スパッタリング法により作製したナノシリコン 4 a をフッ酸水溶液処理 5 と熱酸化処理 6 した場合のフォトルミネッセンススペクトルである。

この図より明らかなように、フッ酸水溶液処理 5 と熱酸化処理 6 を行うことにより、赤色、緑色、青色の発光を示した。また、これらの発光は、紫外線レーザーを照射して励起すると、挿入写真に示すように室内照明下においても肉眼でははっきりと確認することができた。

#### 【0018】

さらに、出願人による実験で、赤色、緑色、青色で発光する試料の発光寿命を測定したところ、発光波長が短波長側へシフトするにしたがい、マイクロ秒からナノ秒までの寿命を示した。そして、ナノシリコン 4 a のサイズは、熱酸化処理 6 することで減少することを確認した。これらの結果は、発光波長のシフトがナノシリコン 4 a のサイズを反映していることを示唆したものであり、発光はすべてナノシリコン 4 a 自体から生じていると判断できる。このように、本発明では、シリコンのみで赤色から青色までの発光を極めて簡単な手法により達成することができる。

#### 【0019】

次に、ナノシリコン系エレクトロルミネッセンス素子の開発の実施例を説明する。図 7 は、ナノシリコン系エレクトロルミネッセンス素子の断面構造の概略説明図である。ナノシリコン系エレクトロルミネッセンス素子においては、まず、半導体基板 1 上に、酸化ケイ素膜 4 b 内における赤色、緑色、青色において発光するナノシリコン 4 a を形成し、該ナノシリコン 4 a 上に透明電極 2 7 であるインジウムスズ酸化物、半導体基板 1 の裏面にアルミニウム電極 2 8 を設ける。前記透明電極 2 7 とアルミニウム電極 2 8 とにそれぞれ銀ペースト 2 6, 2 6 を設け、該両銀ペースト 2 6, 2 6 間に動作電圧 7 (低電圧, 例えば、10 V 以内) を印加して、ナノシリコン発光素子に電流を注入してナノシリコン 4 a を赤色、緑色、青色等に発光させる。

#### 【0020】

図 8 は、図 7 に示したナノシリコン系エレクトロルミネッセンス素子の電流－電圧特性を示したものである。電流－電圧特性は、アルミニウム電極 2 8 側を正、透明電極 2 7 すなわち、インジウムスズ酸化物電極側を負に電圧を印加した場合を順方向とした。この図より明らかなように、すべての色に対して整流性を示

し、順方向電圧 10.0 V 以下でナノシリコン 4 a 内へのキャリア注入が生じた。キャリア注入後、赤色、緑色、青色の発光が確認できた。

#### 【0021】

また、キャリアの流入量を増加させると、その発光効率は増加し、すべての色が 10.0 V 以下の動作電圧 7 において肉眼で十分に確認できるほどの発光が実現できた。また、各発光色ともに長時間の連続動作が可能ほど安定していた。このような発光は、本発明の手法により初めて得られた。フッ酸水溶液処理 5 と熱酸化処理 6 は、発光素子への応用にも有効である。それは、ナノシリコン 4 a 表面に非発光中心を含有しない酸化層が形成され、さらに酸化層を薄くできるために、低い動作電圧 7 において高効率かつ長寿命発光を可能にしている。

#### 【0022】

以上のように本発明によるナノシリコン発光素子は、可視領域におけるフルカラー（赤色、緑色、青色）発光を比較的容易な方法により得ることができる。このため、ナノシリコン発光素子を用いることで、シリコンから成るエレクトロルミネッセンスディスプレイ、発光ダイオード、半導体レーザーや Si のみを同一基板上に組み込んだ光電子素子などを実現することができる。

#### 【0023】

本発明のナノシリコン発光素子が発光する原理理論について詳述する。前述のアモルファス SiO<sub>x</sub> 膜 2 内には、2 種類の欠陥、すなわち、Si ダングリングボンドと酸素空位に起因する E' - 中心がそれぞれ存在している。この状態の膜をアルゴン雰囲気中において 400 ~ 800 °C の間で熱処理 3 を行くと、前記アモルファス SiO<sub>x</sub> 膜 2 内に過剰に混入していた Si 原子が激しく動きだし、徐々に凝集が始まる。この段階において 2 種類の欠陥、すなわち、Si ダングリングボンドと E' - 中心は減少する。そして、熱処理 3 の温度を 900 °C 以上にすることで、Si 原子の凝集が生じた部分から約 3.0 nm 以下のサイズを有するナノシリコン 4 a が前記酸化ケイ素膜 4 b 内のいたるところで形成され、赤色発光が観測されるようになる。

#### 【0024】

しかし、この温度では、ナノシリコン 4 a の密度がまだ少なく、図 9 に示すよ

うに、ナノシリコン 4 a 内やその表面近傍にアモルファス中心（ナノシリコン 4 a 内のシリコンダングリングボンド）、 $P_b$ -中心（ナノシリコン 4 a / 酸化層界面のシリコンダングリングボンド）などの非発光中心と  $P_{ce}$ -中心（ナノシリコン 4 a 表面近傍の伝導帯下端の局在準位に捕獲された電子  $e$ ）およびナノシリコン 4 a 表面近傍の価電子帯上端の局在準位に捕獲された正孔  $h$  に起因する ESR 中心などの発光中心が共存しているため、発光効率が極度に低くなっている。さらに、熱処理温度を 1100℃まで上昇させると、発光強度の増加が見られる。この温度になると、ナノシリコン 4 a の密度は増え、発光中心の増加と非発光中心の減少が生じるため、発光効率は多少上がるようになる。このときのナノシリコン 4 a からの発光は次のようにして生じる。

#### 【0025】

発光は、ナノシリコン 4 a のバンドギャップエネルギー以上の励起エネルギーを照射することで得られ、しかも発光エネルギーはバンドギャップエネルギー以下で生じている。このことは、ナノシリコン 4 a 表面が酸化層で覆われているためである。このナノシリコン 4 a と酸化層の界面には、発光中心（ $P_{ce}$ -中心や正孔に起因する ESR 中心）と非発光中心（ $P_b$ -中心）が存在している。このような系では、電子  $e$  と正孔  $h$  が再結合する方法は 2 通りの過程しかない。すなわち、一つは発光中心を通る過程と、もう一つは非発光中心を通る過程である。そこで、つぎのような発光メカニズムを確立した。

#### 【0026】

ナノシリコン 4 a にバンドギャップ以上の励起エネルギーを照射することによって、価電子帯から伝導帯へ電子の励起が生じる。また、伝導帯に励起された電子と価電子帯内の正孔は、それぞれ伝導帯下端近傍に近接した局在準位と価電子帯上端近傍に存在する局在準位に捕獲される。この局在準位間での電子  $e$  と正孔  $h$  の再結合過程により発光する。

#### 【0027】

また、電子  $e$  と正孔  $h$  の再結合過程は、局在準位間での遷移以外に、 $P_b$ -中心（非発光中心）を介した遷移も生じている。しかし、図 9 に示す  $P_b$ -中心（非発光中心）は発光強度を低下させる準位である。このため、 $P_b$ -中心を介し

た電子  $e$  と正孔  $h$  の再結合過程を減らすことは発光強度の向上につながる。事実、表面に非発光中心 ( $P_b$ -中心) が残留しているナノシリコン 4 a では、発光素子への応用には適していない。実際にこのときのナノシリコン 4 a を用いてエレクトロルミネッセンス素子を作製したところ、発光は認められなかった。

#### 【0028】

そこで、高効率の発光を実現するため、フッ酸水溶液処理 5 による技術を案出した。該フッ酸水溶液処理 5 は、(1) ナノシリコン 4 a 表面を覆っていた酸化層を除去させ、ナノシリコン 4 a を試料表面層上に露出させる。(2) ナノシリコン 4 a 表面上に存在する  $P_b$ -中心 (非発光中心) を水素で効率よく終端させる。その結果、図 10 に示すように、ナノシリコン 4 a 表面には発光中心 ( $P_{ce}$ -中心) のみ存在する状態にさせることができる。このため、発光効率は、フッ酸水溶液処理 5 前に比べ桁違いに改善され、その強度は室内照明下においても肉眼でははっきりと確認できる。フッ酸水溶液処理 5 したときの系では、電子  $e$  と正孔  $h$  の再結合過程は 1 通りしか存在しなくなる。つまり、ナノシリコン 4 a 表面に  $P_b$ -中心が存在していないため、局在準位間での遷移が支配的になる。これにより、局在準位間での発光再結合効率が向上することで、高効率の発光が実現できる。

#### 【0029】

さらに、フッ酸水溶液処理 5 後にナノシリコン 4 a 表面に薄い自然酸化膜が形成されることによって、 $P_b$ -中心を終端している水素の脱離が抑制され、長期間安定した発光を達成できる。例えば、非発光中心である  $P_b$ -中心を多く含んでいる多孔質シリコンでは、発光強度がすぐに劣化する。このことから、長期間経過しても安定に発光するのは、発光中心だけがナノシリコン 4 a 表面に安定して存在しているからである。さらに、前記フッ酸水溶液処理 5 したナノシリコン 4 a を熱酸化処理 6 すると、発光色を容易に変化させることができる。

#### 【0030】

また、本発明において開発したナノシリコン発光素子の場合、フッ酸水溶液処理 5 によって、ナノシリコン 4 a 表面を覆っていた酸化層が除去され、ナノシリコン 4 a を試料表面層上に露出させている。また、フッ酸水溶液処理 5 後、ナノ

シリコン 4 a 表面に薄い酸化膜が形成されている。このため、本発明において開発したナノシリコン発光素子の抵抗は、全て低くなっている。これにより、10 . 0 V 以下の低い動作電圧 7 でナノシリコン 4 a 内へキャリアが注入される。

#### 【0031】

さらに、電子 e と正孔 h の再結合過程は基本的にフォトルミネッセンス法（電圧印加により発光させる方法ではなく、バンドギャップ以上の励起エネルギーをナノシリコン 4 a に照射して発光させる方法）と同じである。ただし、電子 e と正孔 h の生成がエレクトロルミネッセンス素子では電圧印加で行われている。また、図 11 に示すように、素子に低い動作電圧 7 を印加すると、インジウムスズ酸化物電極とナノシリコン 4 a の間、それぞれのナノシリコン 4 a 間、およびナノシリコン 4 a とシリコン基板の間に存在する薄い酸化膜はバンドベンディングを起こす。これによって、インジウムスズ酸化物電極内の電子 e とシリコン基板内の正孔 h は、それぞれの酸化層内をトンネリングし、その後それぞれのナノシリコン 4 a 内へ効率よく注入される。

#### 【0032】

そして、それぞれのナノシリコン 4 a 内へ注入された電子 e と正孔 h は、伝導帯下端近傍と価電子帯上端近傍の局在準位に捕獲される。この局在準位に捕獲された電子 e と正孔 h の再結合過程によって、高い外部量子効率での発光が得られるようになる。また、各発光色（赤色、緑色、青色）ともに安定して長時間の連続動作ができた。多孔質シリコンを用いた素子の場合、発光強度は大気中での動作時間の経過にともない急激に減少していく。これは、ナノシリコン 4 a 表面に存在する非発光中心（ $P_b$ -中心）が増えたためである。本発明において開発したナノシリコン発光素子の場合、ナノシリコン 4 a 表面に存在する  $P_b$ -中心は水素で終端されている。しかし、この水素は、フッ酸水溶液処理 5 後のナノシリコン 4 a 表面への薄い酸化膜の形成により長期間表面から離脱しない。そして、その表面には長期間経過後においても、発光中心だけが安定して存在していることも確認している。これらのことから、本発明において開発したナノシリコン発光素子は、長時間の連続動作に対して安定した高効率の発光が実現できるものである。

**【0033】****【発明の効果】**

本発明においては、比較的容易な手法により、シリコンのみで発光波長を任意に変えることができる。ナノシリコン発光素子は、低い動作電圧において高輝度かつ長寿命の赤色から青色にかけての発光を実現することができるため、素子としての応用範囲が極めて広がる。さらに、簡単な製造法によって、ナノシリコンのサイズの制御ができるし、ナノシリコンに対して酸化処理という安定した手法ができ、ひいては鮮明且つ安定した発光（特に、青色）ができる最大の利点がある。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

- (A) はナノシリコン付きの半導体基板をフッ酸水溶液処理している状態図  
(B) は熱酸化処理した本発明のナノシリコン発光素子の拡大略図

**【図2】**

- (A) は熱処理されるアモルファス  $\text{SiO}_x$  膜の状態図  
(B) はナノシリコン／酸化ケイ素膜付き半導体基板の拡大略図

**【図3】**

- (A) はフッ酸水溶液処理されているナノシリコンの状態図  
(B) は処理直後のナノシリコンの状態図  
(C) は (B) 状態の直後のナノシリコンの状態図

**【図4】**

本発明のナノシリコン発光素子の各色の発光スペクトルを示すグラフ

**【図5】**

本発明のナノシリコン発光素子を製造する第1工程の概略断面図

**【図6】**

本発明において使用するターゲット材料の配置説明図

**【図7】**

ナノシリコン発光素子を動作電圧（直流電源）にて発光させる構成の概略説明図



**【図 8】**

ナノシリコン発光素子の電流－電圧特性を示すグラフ

**【図 9】**

フッ酸水溶液処理又は熱酸化処理されていない状態のナノシリコン／酸化ケイ素膜に光があたり、電子と正孔との動作状態を示したエネルギーバンド図

**【図 1 0】**

フッ酸水溶液処理又は熱酸化処理された状態のナノシリコン／酸化ケイ素膜に光があたり、電子と正孔との動作状態を示したエネルギーバンド図

**【図 1 1】**

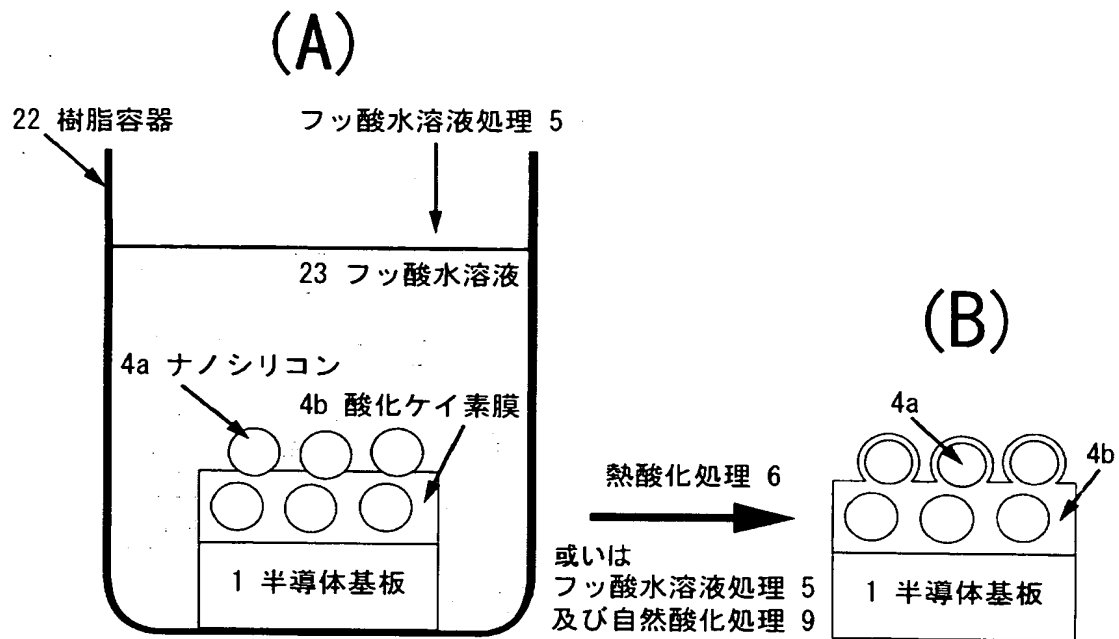
ナノシリコン／酸化ケイ素膜が複数となって、低電圧が印加され、電子と正孔との動作状態を示したエネルギーバンド図

**【符号の説明】**

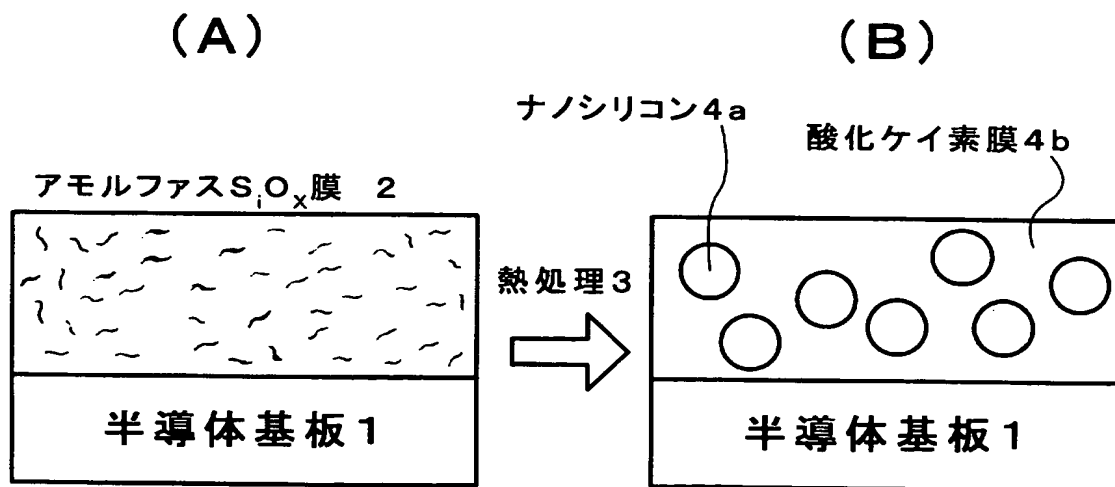
- 1…半導体基板
- 2…アモルファス S i O<sub>x</sub>膜
- 3…熱処理
- 4 a…ナノシリコン
- 4 b…酸化ケイ素膜
- 5…フッ酸水溶液処理
- 6…熱酸化処理
- 7…動作電圧

【書類名】 図面

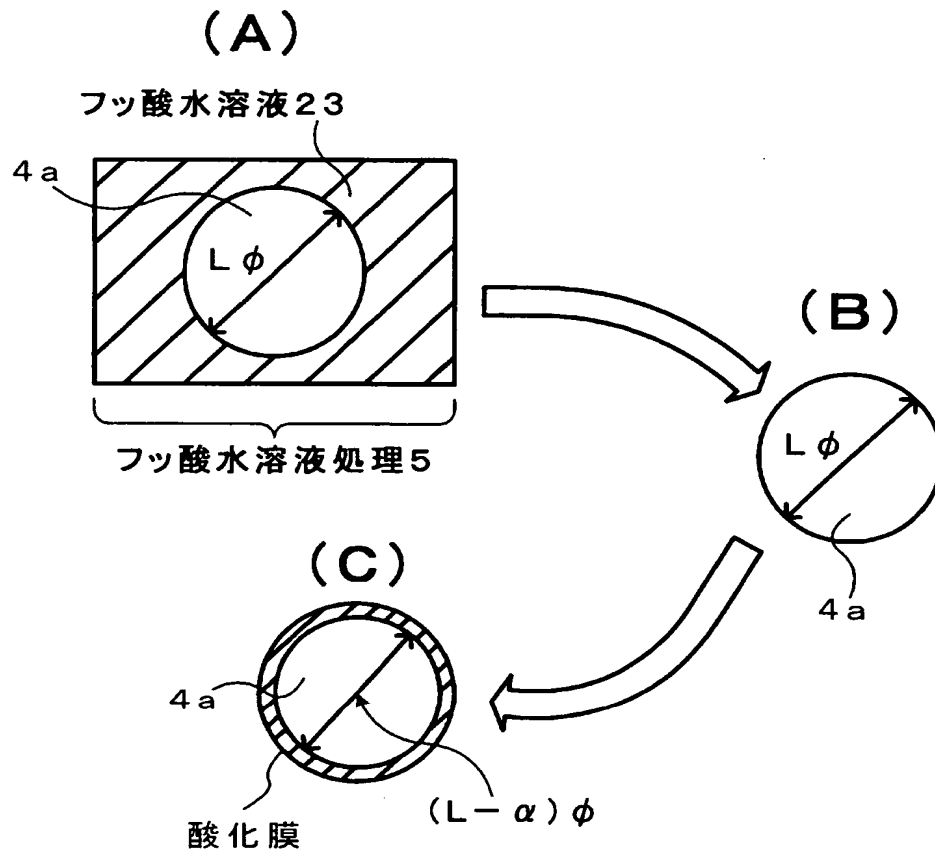
【図 1】



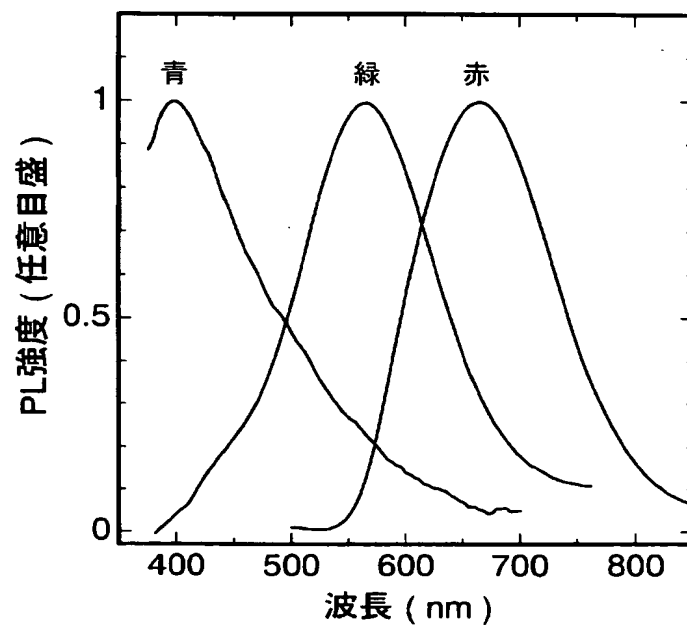
【図 2】



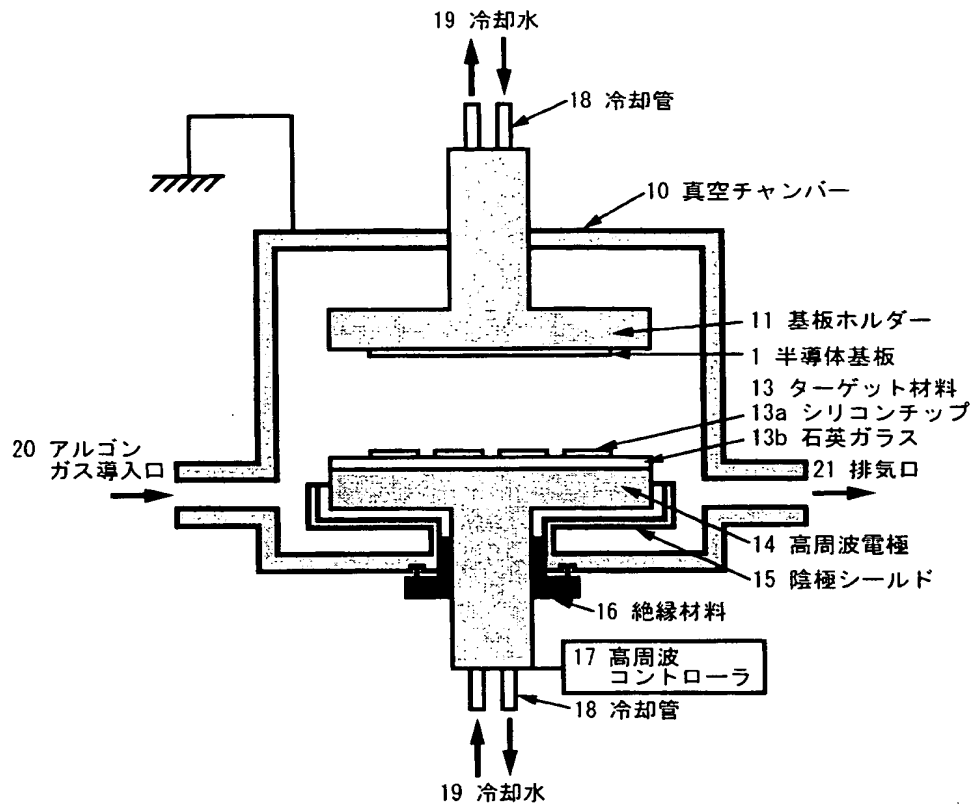
【図 3】



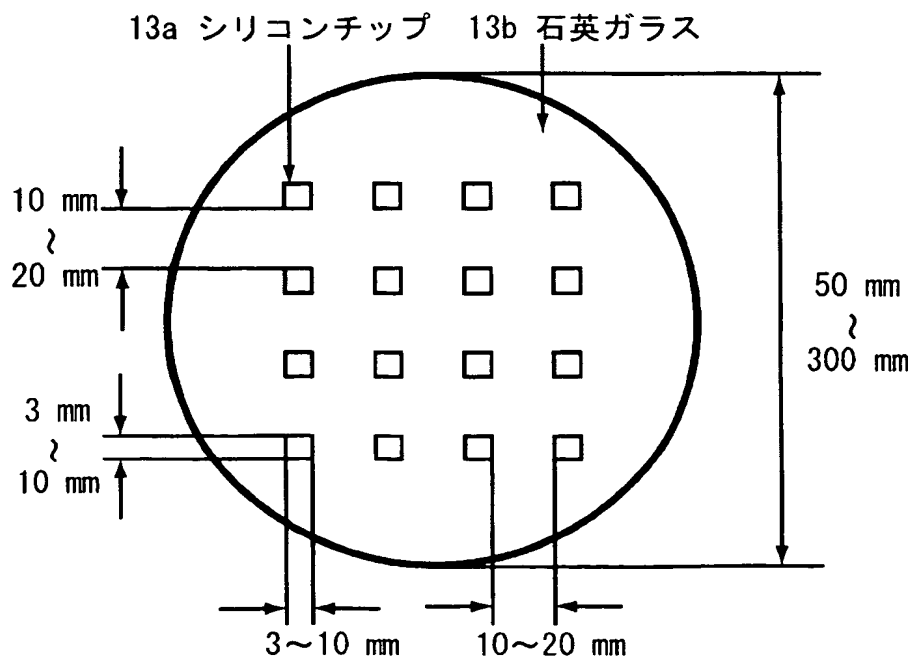
【図 4】



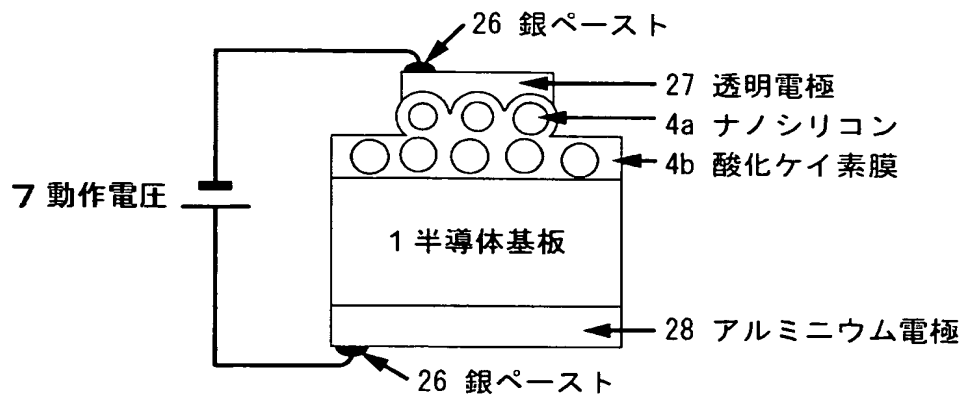
【図 5】



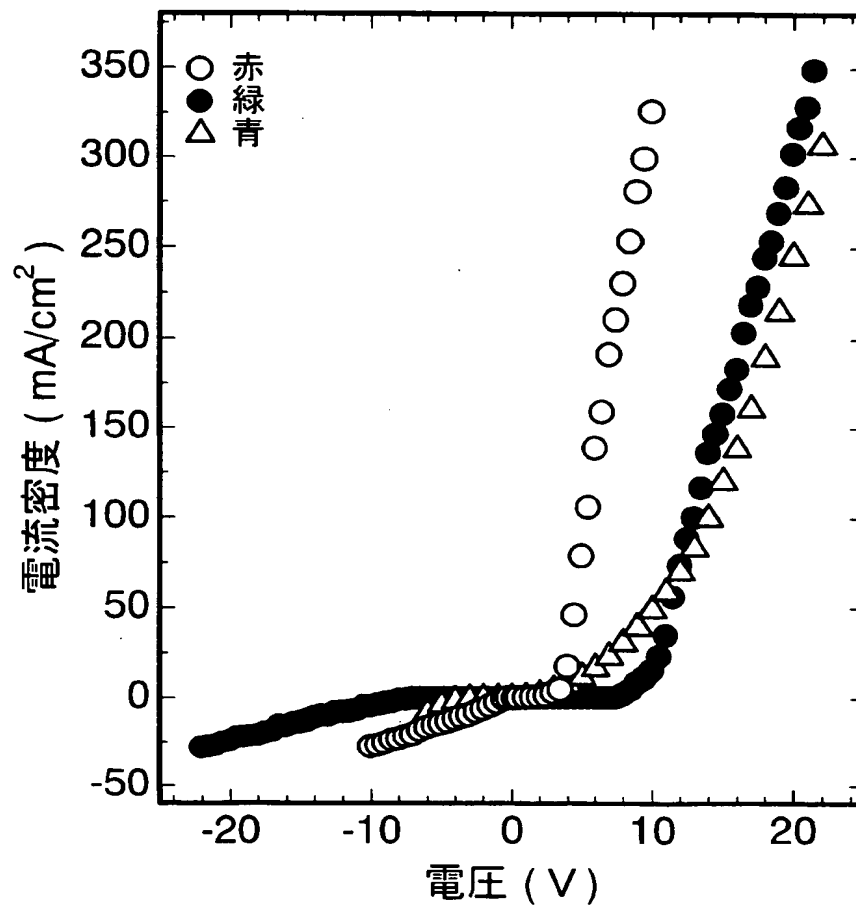
【図 6】



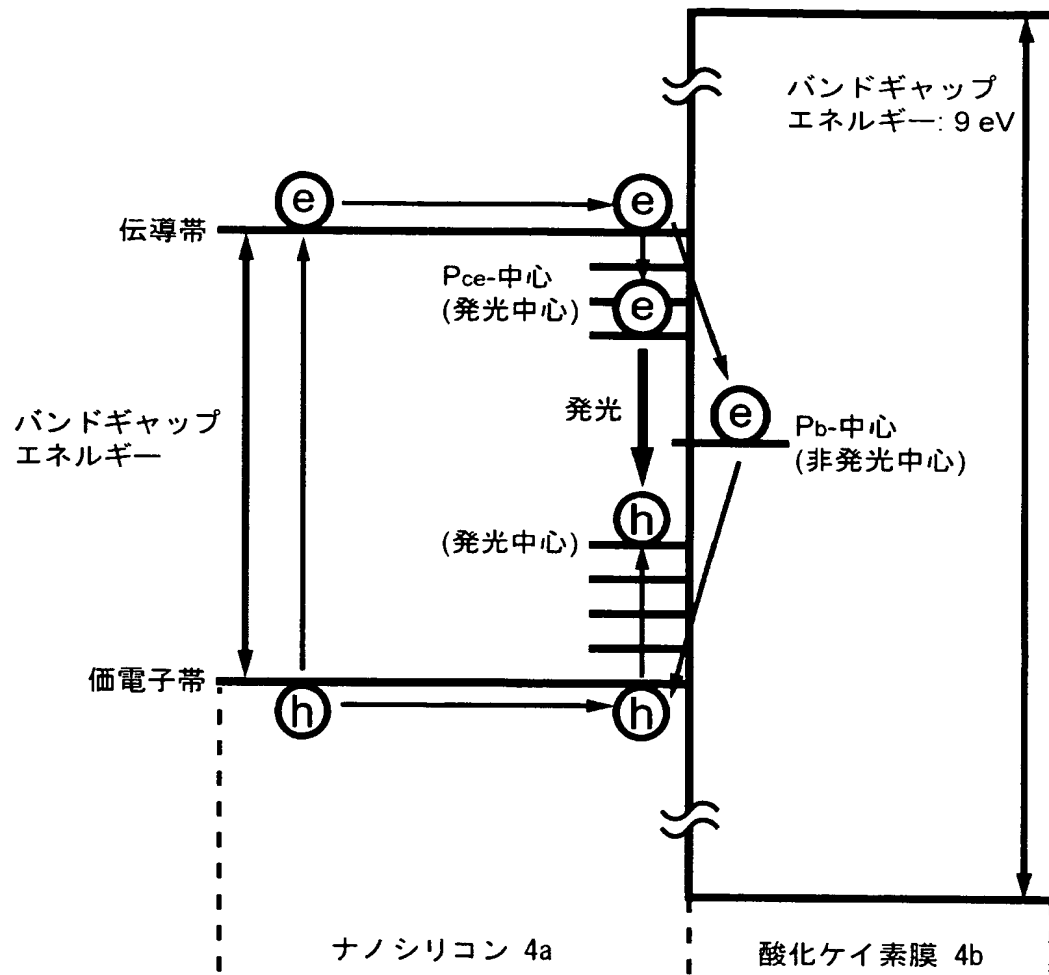
【図 7】



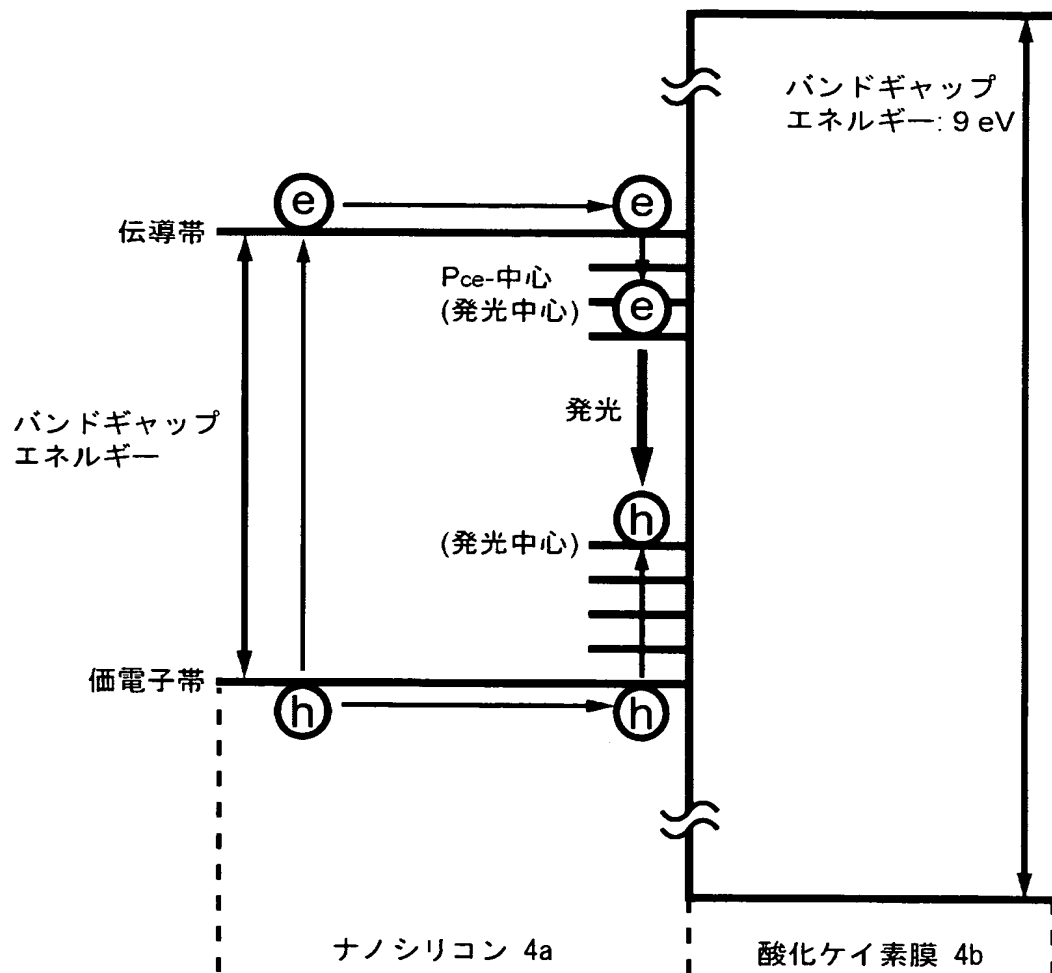
【図 8】



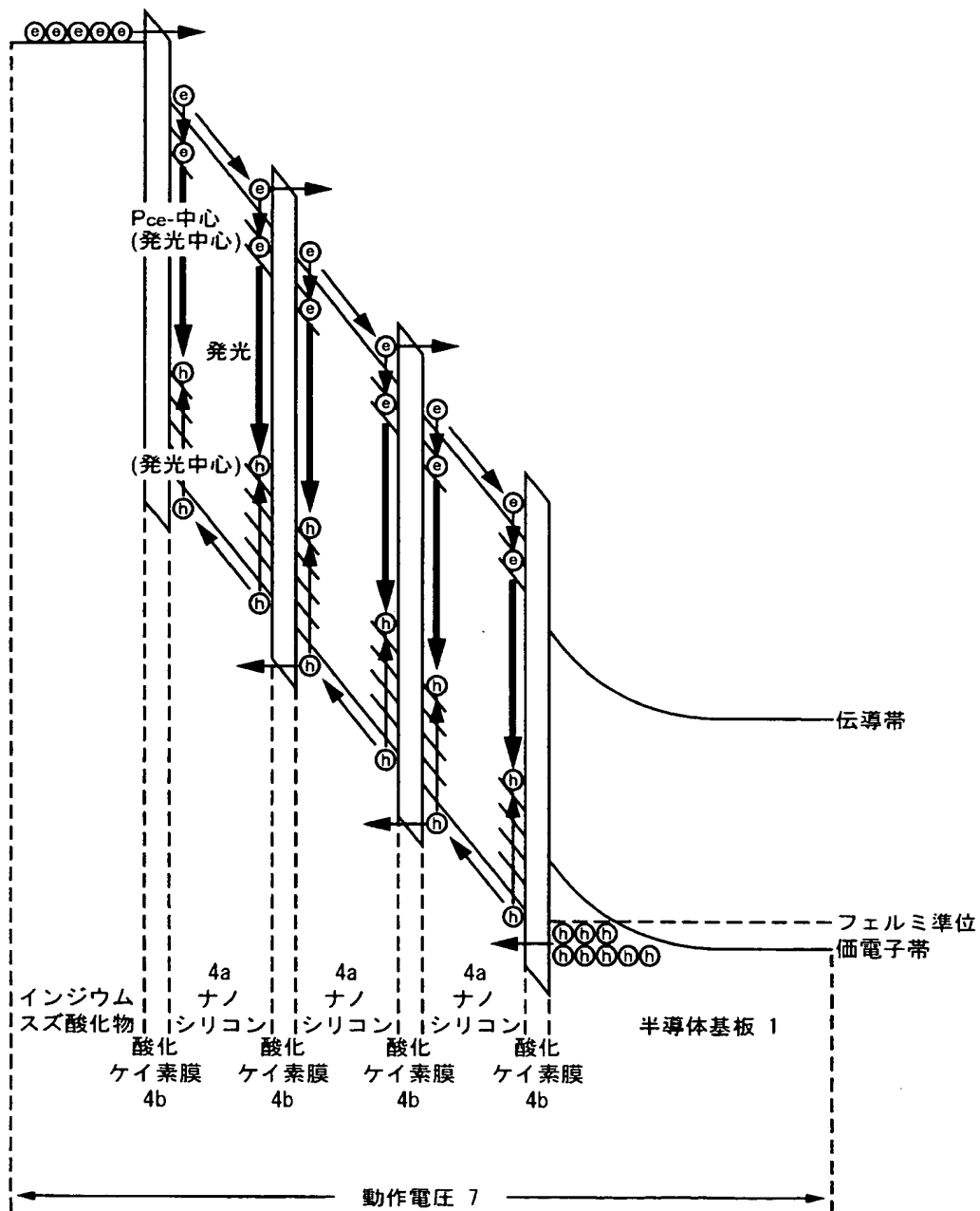
【図 9】



【図 10】



【図 11】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、光の三原色（赤色、緑色、青色）で発光し、特に、青色が鮮明且つ安定的で低電圧下で発光させること。

【解決手段】 半導体基板 1 上に、シリコン原子と酸素原子が混ざり合ったアモルファス  $\text{SiO}_x$  膜 2 が形成されること。不活性ガスにて熱処理されて前記シリコン原子は約 3.0 nm 以下のナノシリコン 4 a として形成されること。フッ酸水溶液処理 5 と熱酸化処理 6 とがなされてなること。室温において、低い動作電圧 7 にて光の三原色の何れか、特に青色が発光すること。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-087247
受付番号	503005.02518
書類名	特許願
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成15年 3月28日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000125369
【住所又は居所】	東京都渋谷区富ヶ谷2丁目28番4号
【氏名又は名称】	学校法人東海大学

## 【代理人】

申請人	
【識別番号】	100080090
【住所又は居所】	東京都港区赤坂4丁目3番1号 共同ビル赤坂6 13号
【氏名又は名称】	岩堀 邦男

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 7 2 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 2 5 3 6 9 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都渋谷区富ヶ谷 2 丁目 2 8 番 4 号
氏 名	学校法人東海大学